

УДК 543.422.3;543.42.062;535.8

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХРОМА(VI) С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ 1.5-ДИФЕНИЛКАРБАЗИДА, ИММОБИЛИЗОВАННОГО В ПОЛИМЕТАКРИЛАТНУЮ МАТРИЦУ

**Н.В. Саранчина¹, И.В. Михеев², Н.А. Гавриленко¹,
М.А. Проскурнин², М.А. Гавриленко³**

¹Томский политехнический университет
Российская Федерация, 634050, г. Томск, пр. Ленина 30,
saranchina@mail.tsu.ru

²Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова
Российская Федерация, 119991 Москва, Ленинские горы, 1, стр. 3

³Томский государственный университет
Российская Федерация, 634050, г. Томск, пр. Ленина 36

Поступила в редакцию 14 ноября 2013 г.,
после исправлений – 3 марта 2014 г

Исследовано взаимодействие хрома(VI) с 1.5-дифенилкарбазидом, иммобилизованным в прозрачную полиметакрилатную матрицу. Найдены оптимальные условия взаимодействия металла, извлеченного из раствора матрицей, с реагентом в твердой фазе. Разработана методика твердофазно-спектрофотометрического определения хрома(VI). Предел обнаружения, рассчитанный по 3s-критерию, составил 0.014 мг/л, диапазон определяемых концентраций от 0.05 до 1.0 мг/л при объеме анализируемого раствора 50 мл. Исследована возможность применения термолинзовой спектроскопии как более чувствительного метода молекулярной абсорбционной спектроскопии для снижения предела обнаружения хрома(VI) без существенных изменений методики определения элемента полиметакрилатной матрицей с иммобилизованным дифенилкарбазидом заменяя твердофазную спектрофотометрию на твердофазную термолинзовую спектрометрию для детектирования аналитического сигнала. Предел обнаружения хрома(VI) с применением термолинзовой спектроскопии – 0.002 мг/л, диапазон определяемых концентраций от 0.005 до 0.05 мг/л.

Ключевые слова: хром(VI), полиметакрилатная матрица, иммобилизованный реагент, твердофазная спектрофотометрия, твердофазная термолинзовая спектрометрия.

Саранчина Надежда Васильевна – к.х.н., доцент кафедры экологии и безопасности жизнедеятельности Института неразрушающего контроля ТПУ.

Область научных интересов: иммобилизованные реагенты, комплексообразование в твердой фазе, твердофазная спектрофотометрия.

Опубликовано 35 печатных работ.

Михеев Иван Владимирович – студент химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова.

Область научных интересов: молекулярная спектроскопия, синтез и анализ углеродных наноматериалов.

Опубликовано 10 печатных работ.

Гавриленко Наталия Айратовна – к.х.н., доцент кафедры компьютерных измерительных систем и метрологии Института кибернетики ТПУ.

Область научных интересов: оптические химические сенсоры, твердофазная спектрофотометрия, иммобилизованные реагенты.

Опубликовано более 100 печатных работ.

Проскурнин Михаил Алексеевич – д.х.н., профессор кафедры аналитической химии МГУ имени М.В. Ломоносова.

Область научных интересов: фототермическая и термооптическая спектроскопия, спектрофотометрия, ИК-спектроскопия.

Опубликовано 240 печатных работ.

Гавриленко Михаил Алексеевич – к.х.н., старший научный сотрудник лаборатории химической экологии химического факультета ТГУ.

Область научных интересов: сорбенты, хелатные комплексы, хроматография.

Опубликовано более 150 научных работ.

ВВЕДЕНИЕ

Хром является одним из токсичных металлов. Наиболее канцерогенным действием обладают соединения хрома(VI), которые относятся к опаснейшим загрязнителям природных объектов [1]. В связи с этим в современном практическом химическом анализе существует потребность в определении этого элемента-загрязнителя. Особого контроля требуют питьевые, природные и промышленные воды, содержание хрома в которых строго регламентировано. Для этого предложено использовать достаточно избирательную и чувствительную реакцию с 1.5-дифенилкарбазидом [2].

Для оценки содержания токсичных компонентов в различных объектах окружающей среды достаточно перспективными и активно развивающимися являются методы, основанные на определении элементов с органическими реагентами на твердой фазе. Как правило, их преимущество заключается в сочетании концентрирования и повышения избирательности по сравнению со спектрофотометрическими методами, а также возможности определения элементов на уровне ПДК и ниже. В качестве носителей для проведения реакций на твердой фазе используют самые разнообразные материалы: силикагели, пенополиуретаны, бумаги, ионообменные смолы, ацетилцеллюлозные мембраны, поливинилхлоридные пленки и другие. Широкий выбор твердых носителей способствует развитию методов определения, основанных на их использовании. Реакции на твердой фазе используют для сорбционно-спектроскопических и тест-определений элементов [3, 4]. В работах [5-10] предложены методы, основанные на применении твердой фазы, для определения хрома(VI) в различных объектах как индивидуально, так и в сочетании с другими элементами.

Еще одним весьма существенным преимуществом использования реакций, протекающих на твердой фазе, является возможность экспрессного внелабораторного определения веществ на месте отбора проб [11], что при определении хрома(VI) в водах актуально и обусловлено его способностью адсорбироваться стенками посуды при транспортировке анализируемой пробы и частично переходить в хром(III) в присутствии восстановителей.

В этой работе представлены результаты исследования возможности определения хрома(VI) с использованием 1.5-дифенилкарбазида (ДФК), иммобилизованного в прозрачную полиметакрилатную матрицу.

Экспериментальная часть

Полиметакрилатную матрицу в виде прозрачной пластины толщиной 0.60 ± 0.04 мм получали радикальной блочной полимеризацией по методике [12]. Из исходного образца вырезали пластины размером 6.0×8.0 мм массой 0.05 ± 0.01 г. Рабочие 0.025-0.200 % водно-этанольные растворы ДФК получали растворением навесок реагента в этаноле при нагревании на водяной бане с последующим разбавлением бидистиллированной водой. Исходные растворы металлов с содержанием 1 мг/мл готовили растворением навесок солей металлов в растворах кислот по ГОСТ 4212-76. В работе использовали ГСО состава водного раствора ионов хрома(VI) с концентрацией 1 мг/см³. Рабочие растворы металлов с меньшими концентрациями готовили разбавлением исходных растворов в дистиллированной воде в день эксперимента. Необходимое значение pH создавали растворами HNO₃, HCl, H₃PO₄, H₂SO₄ и NaOH и контролировали с помощью иономера И-160. Все измерения проводили при температуре 22 ± 3 °C. Реактивы, используемые в работе, имели квалификацию «х.ч.» или «ч.д.а.» и применялись без дополнительной отчистки.

Иммобилизацию ДФК в полиметакрилатную матрицу проводили его сорбцией из водно-этанольного раствора в статическом режиме в течение 3-10 мин. Взаимодействие хрома(VI) с ДФК, иммобилизованным в полиметакрилатную матрицу, изучали в статических условиях. Для этого матрицу с иммобилизованным реагентом помещали в 50 мл раствора хрома(VI) с различной концентрацией и значением pH, перемешивали в течение 15-30 мин и регистрировали спектры поглощения или измеряли оптическую плотность A в максимуме полосы поглощения соединения, образующегося в полиметакрилатной матрице.

Спектры поглощения и оптические плотности полиметакрилатной матрицы измеряли с помощью спектрофотометров Shimadzu UV mini – 1240 и Spekol 21. Оптические характеристики полиметакрилатной матрицы с иммобилизованным ДФК после контакта с раствором хрома(VI) измеряли относительно немодифицированной полиметакрилатной матрицы.

Для измерения термолинзового сигнала использовали коаксиальный двухлазерный термолинзовый спектрометр [13]. Термолинза индуцировалась излучением аргонового ионного лазера Innova 90-6 (Coherent, США) с длиной волны генерации 514.5 нм. Мощность индуцирующего излучения составляла 51 мВт. Методика подготовки полиметакрилатных матриц для термолинзовых измерений, состоящая из иммобилизации ДФК в полиме-

такрилатную матрицу и взаимодействия хрома(VI) с иммобилизованным реагентом, полностью совпадает с описанной выше.

Результаты и их обсуждение

В реакции взаимодействия дифенилкарбазида с хромом(VI) в растворе реагент восстанавливает шестивалентный хром до трехвалентного с образованием окисленной формы реагента – дифенилкарбазона, который с ионами Cr(III) при pH = 1 образует положительно заряженный, устойчивый, со строгой стехиометрией комплекс дифенилкарбазоната хрома(III) красно-фиолетового цвета с максимумом поглощения 540-550 нм. Специфические химико-аналитические характеристики этого окрашенного комплекса широко используются для спектрофотометрического определения хрома(VI) в водных объектах [14].

Полиметакрилатная матрица с иммобилизованным ДФК после контакта с раствором хрома(VI) окрашивается в красно-фиолетовый цвет. Из спектров поглощения, представленных на рис. 1, видно, что изменение цвета полиметакрилатной матрицы сопровождается появлением максимума поглощения при длине волны 545 нм. Поглощение при данной длине волны было выбрано в качестве аналитического сигнала. Совпадение спектров поглощения в растворе и полиметакрилатной матрице свидетельствует об образовании одного и того же конечного продукта реакции ДФК с хромом(VI) в водной и полимерной средах [15, 16].

Условия иммобилизации реагента в полиметакрилатную матрицу были подобраны в результате изучения влияния концентрации ДФК и содержания этанола в растворе реагента на величину аналитического сигнала. Найденные условия соответствуют 0.05 % водно-этанольному раствору ДФК, содержащему 10 % об. этанола. Время иммобилизации также оказывает влияние на величину аналитического сигнала, взаимодействие матрицы с раство-

ром реагента в течение 8-10 минут в дальнейшем позволяет добиться его максимальных значений.

Для установления условий определения хрома(VI) ДФК, иммобилизованным в полиметакрилатную матрицу, исследовали влияние кислотности анализируемого раствора и природы кислоты на величину аналитического сигнала комплекса, образующегося в результате реакции хрома(VI) с реагентом в твердой фазе. Проведенные исследования показали, что серная и фосфорная кислоты оказались не пригодны для создания среды вследствие получения аналитического сигнала, незначительно отличающегося от холостого опыта. За холостой опыт принимали оптическую плотность полиметакрилатной матрицы с иммобилизованным ДФК после ее контакта с раствором, содержащим все компоненты, кроме хрома(VI). Из данных, представленных на рис. 2, видно, что кислотность анализируемого раствора оказывает существенное влияние на интенсивность окраски полиметакрилатной матрицы и, следовательно, на величину аналитического сигнала, поэтому значение pH анализируемого раствора следует всегда поддерживать постоянным.

Проведение сорбции хрома(VI) полиметакрилатной матрицей с иммобилизованным ДФК из растворов HCl обеспечивает достижение максимального аналитического сигнала (рис. 2, крив. 3) и оптимальная область pH взаимодействия хрома(VI) с ДФК в матрице сдвигается в более кислую область по сравнению с условиями стандартной спектрофотометрической методики, что, вероятно, может повысить избирательность определения элемента. Однако следует отметить, что после контакта матрицы с раствором хрома(VI) в среде азотной кислоты (рис. 2, крив. 2) аналитический сигнал сохраняется в течение нескольких суток, тогда как после контакта матрицы в среде соляной кислоты сигнал стабилен несколько часов. В дальнейшей работе необходимое значение pH анализируемо-

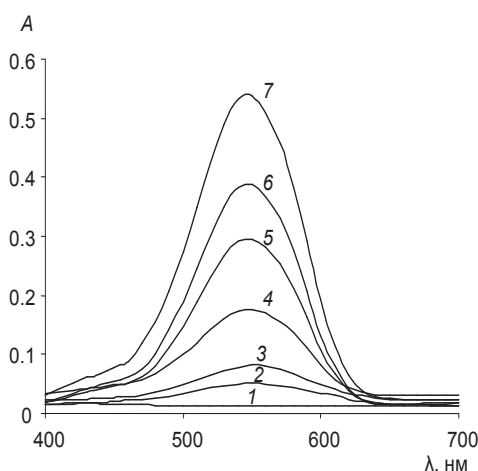


Рис. 1 Спектры поглощения полиметакрилатной матрицы с иммобилизованным ДФК после контакта с раствором хрома(VI) $c_{Cr(VI)}$, мг/л: 1 – 0; 2 – 0.05; 3 – 0.10; 4 – 0.25; 5 – 0.50; 6 – 0.75; 7 – 1.00

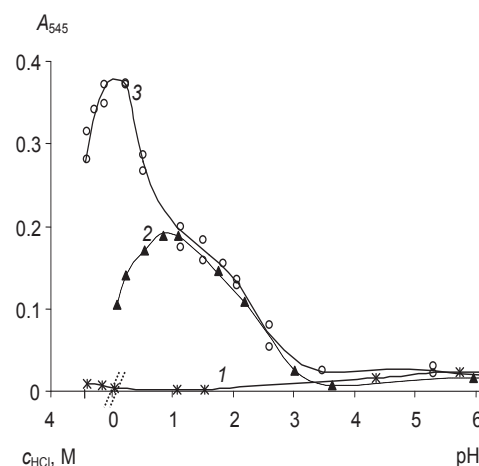


Рис. 2 Влияние pH и природы кислоты на аналитический сигнал A_{545} полиметакрилатной матрицы с иммобилизованным ДФК после контакта с растворами в отсутствии (1) и присутствии 0.5 мг/л хрома(VI) (2, 3)

го раствора создавали соляной кислотой для получения максимального аналитического сигнала.

Изучено мешающее влияние ионов Fe(III), Cu(II), Hg(II), V(V), Co(III), Pb(II), Ni(II) и Mn(II) на определение хрома(VI) с использованием ДФК, иммобилизованного в полиметакрилатную матрицу. Выбранные элементы оказывают влияние на результаты определения хрома(VI) по реакции с ДФК в растворе стандартной спектрофотометрической методикой, наибольшее из которых оказывают ионы Fe(III), присутствующие в анализируемом растворе в количестве, превышающем 1 мг/л. Установлено, что при равном, 10- и 50-кратном количествах посторонних катионов относительная погрешность определения хрома(VI), рассчитанная по формуле $\delta(\%) = [(A_i - A) / A] \cdot 100$, где A и A_i – оптическая плотность полиметакрилатной матрицы с иммобилизованным ДФК после контакта с раствором ионов хрома(VI) в отсутствие и в присутствии постороннего иона соответственно, максимальна в присутствии 50-кратных количеств V(V), Hg(II) и Mn(II), но не превышает $\pm 13\%$. Присутствие 50-кратных количеств Fe(III) и Cu(II) в анализируемом растворе вносит погрешность определения Cr(VI) не более $\pm 7\%$ и $\pm 10\%$ соответственно. Введенные 50-кратные количества Co(III), Ni(II) и Pb(II), сопоставимые и 10-кратные количества Fe(III), Cu(II), Mn(II), Hg(II) и V(V) не оказывают значительного мешающего влияния на определение хрома(VI), относительная погрешность не превышает $\pm 5\%$.

На основании проведенных исследований предложена твердофазно-спектрофотометрическая методика определения хрома(VI) с использованием ДФК, иммобилизованного в полиметакрилатную матрицу.

Методика определения. В 50 мл анализируемого раствора с содержанием хрома 0.0025–0.05 мг с pH ~ 0 (HCl, контроль pH-метром) помещали

Таблица 1

Результаты определения хрома(VI) ($n = 3-4$, $P = 0.95$)

Объект анализа	с, мг/л		s_r
	Введено	Найдено	
Вода питьевая (уличное водоразборное устройство)	0	< 0.014	–
	0.10	0.09 ± 0.01	0.09
	0.40	0.41 ± 0.03	0.05
Вода водопроводная	0.070	0.065 ± 0.016	0.15
	0.30	0.29 ± 0.03	0.07
	0.60	0.60 ± 0.02	0.02
Искусственная смесь Cr(VI) : Fe(III)			
	1 : 1	0.21 ± 0.03	0.06
	1 : 10	0.18 ± 0.03	0.07
	1 : 100	0.19 ± 0.07	0.16

пластинку полиметакрилатной матрицы с иммобилизованным дифенилкарбазидом и перемешивали в течение 15 мин, затем вынимали, подсушивали фильтровальной бумагой и измеряли поглощение при 545 нм. Содержание хрома(VI) находили по градуировочной зависимости, построенной в аналогичных условиях, линейность которой наблюдается в диапазоне концентраций хрома(VI) в растворе 0–1.0 мг/л. Уравнение градуировочной зависимости имеет вид: $A_{545} = (0.525 \pm 0.017)c_{Cr} + (0.003 \pm 0.002)$, где c_{Cr} – концентрация хрома(VI), мг/л, ($n = 7$, $P = 0.95$, $r = 0.998$). Предел обнаружения хрома(VI) для спектрофотометрического определения, рассчитанный по 3s – критерию, составил 0.014 мг/л.

Правильность разработанной методики оценивали по результатам определения хрома(VI) в искусственных смесях, содержащих 0.2 мг/л хрома(VI) в сочетании с ионами железа(III) и добавок хрома в пробах питьевой воды. Отбор проб питьевой воды проводили в соответствии с ГОСТ Р 51593–2000 [17]. Полученные результаты, представленные в табл. 1, удовлетворительны (s_r не превышает 0.16) и свидетельствуют о правильности и повторяемости предлагаемой методики определения хрома(VI).

Используя полиметакрилатную матрицу с иммобилизованным ДФК возможно визуальное полуколичественное определение хрома(VI). Тест-определение выполняли аналогично методике твердофазно-спектрофотометрического определе-



Рис. 3 Цветовая шкала для визуально-тестового определения хрома(VI)

ния. После контакта матриц с растворами хрома(VI) проводили сравнение их окраски с цветовой шкалой, представленной на рис. 3. Цветовые шкалы сравнения получали путем сканирования образцов, полученных при построении градуировочной зависимости.

В работе исследовано применение термолинзовой спектрометрии как более чувствительного метода молекулярной абсорбционной спектроскопии для снижения предела обнаружения хрома(VI). Ранее в работе [18] показано снижение пределов обнаружения некоторых элементов на порядок и более при их определении аналитическими системами на основе полиметакрилатной матрицы с иммобилизованными реагентами при замене твердофазной спектрофотометрии на твердофазную термолинзовую спектрометрию для детектирования аналитического сигнала. Для образующегося в полиметакрилатной матрице в результате реакции ДФК с хромом(VI) комплекса – дифенилкарбазоната хрома(III) использовали длину волны 514.5 нм, поскольку она близка к максимуму его поглощения.

В выбранных условиях взаимодействия хрома(VI) с иммобилизованным в полиметакрилатную матрицу ДФК получена градуировочная зависимость для диапазона концентраций металла 0-0.5 мг/л, которая характеризуется квадратным уравнением. Это согласуется с теорией термолинзового эффекта [19], поскольку при больших концентрациях поглощающего компонента, дифенилкарбазоната хрома(III), в полиметакрилатной матрице начинает наблюдаться нелинейный термооптический эффект. Для начального, линейного участка градуировочной зависимости 0-0.05 мг/л, представленного на рис. 4, где нелинейными термооптическими эффектами можно пренебречь, зависимость термолинзового сигнала θ от концентрации хрома(VI) (в мг/л) описывается линейным уравнением с высоким коэффициентом корреляции: $\theta = (0.39 \pm 0.01)c_{Cr} - (0.0004 \pm 0.0002)$, где c_{Cr} – концентрация хрома(VI), мг/л, ($n = 13$, $P = 0.95$, $r = 0.9989$). Предел обнаружения хрома для термолинзового определения, рассчитанный по 3s-критерию, составляет 0.002 мг/л. Т.о. предел обнаружения хрома(VI) при термолинзовом определении практически на порядок ниже, чем для спектрофотометрического определения хрома(VI) в тех же условиях, даже несмотря на то, что при длине волны термолинзовых измерений (514.5 нм) поглощение ниже примерно на 30 %, чем в максимуме полосы поглощения комплекса. Диапазон определяемых концентраций для термолинзового определения хрома(VI) составляет 0.005-0.05 мг/л, т.е. фактически возможности методики расширены на порядок.

В табл. 2 представлено сравнение аналитических характеристик определения хрома(VI) с использованием ДФК на твердой фазе.

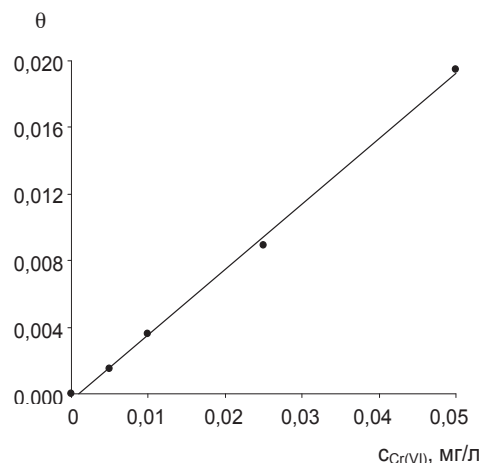


Рис. 4 Зависимость термолинзового сигнала от концентрации хрома(VI) в растворе

Заключение

Таким образом, проведенное исследование показало возможность использования полиметакрилатной матрицы с иммобилизованным 1.5-дифенилкарбазидом для определения хрома(VI) методами спектрофотометрии и термолинзовой спектрометрии в диапазоне концентраций 0.05-1.0 мг/л и 0.005-0,05 мг/л с пределами обнаружения 0.014 мг/л и 0.002 мг/л соответственно. Показана применимость предложенной методики к анализу питьевой воды, при этом предварительной пробоподготовки не требуется, поскольку солевой фон питьевой воды не оказывает заметного влияния на результаты анализа. Кроме того, полиметакрилатную матрицу с иммобилизованным дифенилкарбазидом можно использовать в качестве готовой аналитической формы для экспрессного визуально-тестового определения хрома(VI).

Таблица 2

Сравнение аналитических характеристик определения хрома(VI) с использованием ДФК на твердой фазе

Носитель	Метод	ДОС, мг/л	ПО, мг/л	Литература
Полиметакрилатная матрица	Спектрофотометрия	0.05-1.00	0.014	Данная работа
	Термолинзовая спектрометрия	0.005-0.05	0.002	
	Визуальное тестирование	0.05-1.00	0.05	
Полиакрильное волокно, наполненное анионитом АВ-17	Визуальное тестирование	0.05-0.38	0.02	[5]
	Спектроскопия диффузного отражения	0.005-0.025	0.002	[6]
		0.002-0.015	0.002	[7]
Триацетатцеллюлозная мембрана	Спектрофотометрия	0.01-0.40	0.014	[8]
Анионообменная мембрана "Raipore R 1030"	Спектрофотометрия	3-16	0.75	[9]

Примечания: ДОС – диапазон определяемых содержаний, ПО – предел обнаружения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лаврухина А.К., Юкина Л.В. Аналитическая химия хрома. М.: Наука, 1979. 219 с.
2. Фомин Г.С. Вода. Контроль химической, бактериальной и радиационной безопасности по международным стандартам. М.: Протектор, 2010. 1008 с.
3. Саввин С.Б., Дедкова В.П., Швоева О.П. Сорбционно-спектрометрические и тест-методы определения ионов металлов на твердой фазе ионообменных материалов // Успехи химии. 2000. Т. 69, № 3. С. 203-217.
4. Золотов Ю.А., Иванов В.М., Амелин В.Г. Химические тест-методы анализа: Изд-е 2. М.: Едиториал УРСС, 2006. 304 с.
5. Дедкова В.П., Швоева О.П., Саввин С.Б. Тест-метод определения Cu(II), Ni(II) и Cr(VI) из одной пробы // Журн. аналит. химии. 2001. Т. 56, № 8. С. 851-855.
6. Дедкова В.П., Швоева О.П., Саввин С.Б. Сорбционно-спектрометрическое определение циркония и хрома(VI) из одной пробы на двухслойном носителе реагентами арсеназо III и 1,5 дифенилкарбазидом // Журн. аналит. химии. 2013. Т. 68, № 2. С. 130-135.
7. Швоева О.П., Дедкова В.П., Саввин С.Б. Сорбционно-спектрометрический метод многоэлементного анализа. Определение Cr(VI), V(V), Ni(II), и Cu(II) из одной пробы на двухслойном носителе // Журн. аналит. химии. 2010. Т. 65, № 7. С. 716-720.
8. Chemically selective membrane optode for Cr(VI) determination in aqueous samples / Y.M. Scindia [et al.] // Analytica Chimica Acta. 2004. V. 515, P. 311-321.
9. Castillo E., Granados M., Cortina J.L. Chemically facilitated chromium(VI) transport throughout an anion-exchange membrane. Application to an optical sensor for chromium(VI) monitoring // Journal of Chromatography A. 2002. V. 963, P. 205-211.
10. Development of a selective optical sensor for Cr(VI) monitoring in polluted waters / R. Güell [et al.] // Analytica Chimica Acta. 2007. V. 594, P. 162-168.
11. Проблемы аналитической химии. Т. 13. Внелабораторный химический анализ / Ю.А. Золотов [и др.]; отв. ред. Ю.А. Золотов. М.: Наука, 2010. 563 с.
12. Индикаторный чувствительный материал для определения микроколичеств веществ / Гавриленко Н.А., Мокроусов Г.М. Пат. 2272284 Рос. Федерация; № 2004125304/04; заявл. 18.08.2004; опубл. 20.03.2006. Бюл. № 8. 9 с.
13. Возможности использования термолинзовой спектрометрии для полиметакрилатных оптических чувствительных элементов / Н.В. Саранчина [и др.] // Журн. аналит. химии. 2011. Т. 66, № 6. С. 640-646.
14. Марченко З. Фотометрическое определение элементов. М.: Мир, 1971. 501 с.
15. Симонова Т.Н., Дубровина В.А., Денисова Л.И. Экстракционно-фотометрическое определение хрома(VI) с дифенилкарбазидом в воде с применением двухфазных водных систем // Химия и химическая технология. 2010. Т. 53, Вып. 8. С. 22-25.
16. Сендел Е. Колориметрические методы определения следов металлов. М.: Мир, 1964. 869 с.
17. ГОСТ Р 51593-2000. Вода питьевая. Отбор проб. М., 2000. 13 с.
18. Solid Phase-Enhanced Photothermal Lesing with Mesoporous Polymethacrylate Matrices for Optical-Sensing Chemical Analysis / D.A. Nedosekin [et al.] // Applied Spectroscopy. 2013. V. 67, № 7. P. 709-717.
19. Bialkowski S.E. Photothermal Spectroscopy Methods for Chemical Analysis. New York: Wiley, 1996. 584 p.

DETERMINATION OF CHROMIUM(VI) USING 1,5-DIPHENYLCARBAZIDE IMMOBILIZED IN A POLYMETHACRYLATE MATRIX

¹N.V. Saranchina, ²I.V. Mikheev, ¹N.A. Gavrilenko,
²M.A. Proskurnin, ³M.A. Gavrilenko

¹Tomsk Polytechnic University

Lenin Avenue 30, Tomsk, 634050, Russian Federation
saranchina@mail.tsu.ru

²M.V. Lomonosov Moscow State University

Leninskie Gory, GSP-1 Moscow, 119991, Russian Federation

³Tomsk State University

Lenina Avenue 36, 634050, Tomsk, Russian Federation

The interaction of chromium(VI) with 1,5-diphenylcarbazide immobilized in transparent polymethacrylate matrix was studied. The optimal conditions were found for interaction metal with reagent in solid phase. The solid-phase spectrophotometric procedure was proposed for determination of chromium(VI) with the range of determined concentrations 0.05...1.0 mg/L and the detection limit 0.014 mg/L. The possibility of using thermal lens spectrometry as a more sensitive method of molecular absorption spectroscopy for lowering the limit of detection of chromium(VI) was studied. The thermal lens spectrometer with the modulated excitation beam at 514.5 nm was used for measurement thermal lens signal. Changes in the preparation of transparent polymethacrylate matrix and analytical procedures for photothermal measurements compared with spectrophotometry not required. The using of thermal lens spectrometry allowed decreasing of the detection limit to the value 0.002 mg /L. The range of determined concentrations was 0.005...0.05 mg/L.

Keywords: chromium(VI), polymethacrylate matrix, immobilized reagent, solid-phase spectrophotometry, solid-phase thermal lens spectrometry.

REFERENCES

1. Lavrukina A.K., Iukina L.V. *Analiticheskaya khimiya khroma* [Analytical chemistry of chromium]. Moscow, Nauka Publ., 1979. 219 p. (in Russian).
2. Fomin G.S. Voda. *Kontrol' khimicheskoi, bakterial'noi i radiatsionnoi bezopasnosti po mezhdunarodnym standartam* [Control of chemical, bacterial and radiation safety according to international standards]. Moscow, Protektor Publ., 2010. 1008 p. (in Russian).
3. Savvin S.B., Dedkova V.P., Shvoeva O.P. [Sorption-spectroscopic and test methods for the determination of metal ions on the solid-phase of ion-exchange materials]. *Uspekhi khimii* [Russian Chemical Reviews], 2000, vol. 69, no. 3, pp. 203-217 (in Russian).
4. Zolotov Iu.A., Ivanov V.M., Amelin V.G. *Khimicheskie test-metody analiza* [Chemical test methods of analysis]. Izdanie 2. Moscow, Editorial URSS Publ., 2006. 304 p. (in Russian).
5. Dedkova V.P., Shvoeva O.P., Savvin S.B. [Test determination of Cu(II), Ni(II) and Cr(VI) in a single sample]. *Zhurnal analiticheskoi khimii* [Journal of Analytical Chemistry], 2001, vol. 56, no. 8, pp. 851-855 (in Russian).
6. Dedkova V.P., Shvoeva O.P., Savvin S.B. [Sorption-spectrophotometric determination of zirconium and chromium(VI) from a single sample on a two-layer support using Arsenazo III and 1,5-diphenylcarbazine] *Zhurnal analiticheskoi khimii* [Journal of Analytical Chemistry], 2013, vol. 68, no. 2, pp. 130-135. doi: 10.7868/S0044450213020060 (in Russian).
7. Shvoeva O.P., Dedkova V.P., Savvin S.B. [Adsorption spectroscopic method for multielement analysis. Determination of Cr(VI), V(V), Ni(II), and Cu(II) from one sample using a two layer adsorbent] *Zhurnal analiticheskoi khimii* [Journal of Analytical Chemistry], 2010, vol. 65, no. 7, pp. 716-720. doi: 10.1134/S1061934810070075 (in Russian).
8. Scindia Y.M., Pandey A.K., Reddy A.V.R., Manohar S.B. Chemically selective membrane optode for Cr(VI) determination in aqueous samples // *Analytica Chimica Acta*, 2004, vol. 515, pp. 311-321. doi: 10.1016/j.aca.2004.03.074.
9. Castillo E., Granados M., Cortina J.L. Chemically facilitated chromium(VI) transport throughout an anion-exchange membrane. Application to an optical sensor for chromium(VI) monitoring // *Journal of Chromatography A*, 2002, vol. 963, pp. 205-211. doi: 10.1016/S0021-9673(02)00362-X.
10. Güell R., Fontas C., Salvado V., Antico E. Development of a selective optical sensor for Cr(VI) monitoring in polluted waters // *Analytica Chimica Acta*, 2007, vol. 594, pp. 162-168. doi: 10.1016/j.aca.2007.05.041.
11. Zolotov Iu.A., *Problemy analiticheskoi khimii. Kn. 13: Vnelaboratornyi khimicheskii analiz* [Problems of Analytical Chemistry, Vol. 13: Non-laboratory chemical analysis], Moscow, Nauka Publ., 2010 (in Russian).
12. Gavrilenko N.A., e.a. *Indikatornyi chuvstvitel'nyi material dlia opredeleniia mikrokolichestv veshchestv* [Indicating sensitive material for determination of trace substances]. Patent RF, no. 2272284, 2006 (in Russian).
13. Saranchina N.V., Sukhanov A.V., Gavrilenko N.A., Nedosekin D.A., Proskurnin M.A. [Potentials of thermal lens spectroscopy for polymethacrylate optical sensors]. *Zhurnal analiticheskoi khimii* [Journal of Analytical Chemistry], 2011, vol. 66, no. 6, pp. 640-646. doi: 10.1134/S1061934811060189 (in Russian).
14. Marchenko Z. *Fotometricheskoe opredelenie elementov* [Photometric determination of the elements]. Moscow, Mir Publ., 1971. 501 p. (in Russian).
15. Simonova T.N., Dubrovin V.A., Denisov L.I. [Extraction-photometric determination of chromium (VI) in water with diphenylcarbazine using two-phase aqueous systems]. *Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya* [Chemistry and Chemical Engineering], 2010, vol. 53, no. 8, pp. 22-25 (in Russian).
16. Sendel E. *Kolorimetricheskie metody opredeleniia sledov metallov* [Colorimetric methods for the determination of trace metals]. Moscow, Mir Publ., 1964. 869 p. (in Russian).
17. GOST R 51593-2000. *Voda pit'evaia. Otbor prob.* [Russian State Standard 51593-2000. Drinking water. Sampling] Moscow, Russian State Standard Publ., 2000, 13 p. (in Russian).
18. D.A. Nedosekin, N.V. Saranchina, A.V. Sukhanov, N.V. Gavrilenko, I.V. Mikheev, M.A. Proskurnin. Solid Phase-Enhanced Photothermal Lesing with Mesoporous Polymethacrylate Matrices for Optical-Sensing Chemical Analysis // *Applied Spectroscopy*, 2013, vol. 67, no. 7, pp. 709-717. doi: 10.1366/12-06812.
19. Bialkowski S.E. *Photothermal Spectroscopy Methods for Chemical Analysis*. New York: Wiley, 1996. 584 p.